

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-166516

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.CI.

B32B 27/20
 B05D 7/24
 B05D 7/24
 B32B 15/08
 B32B 27/30
 B32B 27/32
 C08J 7/04
 C08K 3/34
 C08K 5/17
 C08L 23/00
 C08L 29/04
 C09D129/04
 // B65D 81/24

(21)Application number : 09-264260

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.09.1997

(72)Inventor : HARADA YUTAKA
 KIMURA MASAHIRO
 HASHIMOTO KOKICHI

(30)Priority

Priority number : 08268431 Priority date : 09.10.1996 Priority country : JP

(54) GAS BARRIER FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a film, which has gas barrier properties even under highly humid state and, at the same time, keeps the adhesion between the film and a base material and the gas barrier properties even after the lamination of the film to the base material by a method wherein an amine compound represented by a specified formula is included in a coating film.

SOLUTION: A gas barrier film is produced by forming a coating film, which is mainly made of inorganic laminar compound and water-soluble polymer and includes an amine compound represented by a formula, where R1 is hydrogen, 1-6C alkyl chain or its substitution product, aryl chain or its substitution product, R2 is hydrogen, 1C or more alkyl chain or its substitution product, aryl chain or its substitution product and R3 is 1C or more alkyl chain or its substitution product, aryl chain or its substitution product. In order to form a coating film onto a thermoplastic resin base material, the coating film is formed out of a dispersion prepared by dispersing the constituent components of the coating film in various solutions by gravure coating and then dried by a heat roll contacting method or the like in order to obtain the desired coating film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

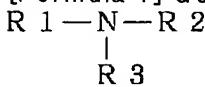
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The gas barrier film characterized by including the amine compound expressed with the following general formula (1) in this paint film in the film which formed at least the paint film of a thermoplastics base material which makes a main constituent an inorganic system stratified compound and a water soluble polymer on one side.

[Formula 1] General formula (1)



(For one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain or its substitution product, and R3, a carbon number is [R1 /hydrogen or a carbon number /the alkyl chain of 1-6 its substitution product, an aryl chain or its substitution product, and R2 /hydrogen or a carbon number] one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain, or its substitution product)

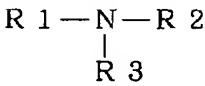
[Claim 2] The gas barrier film according to claim 1 characterized by this water soluble polymer being a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative.

[Claim 3] The gas barrier film according to claim 1 or 2 characterized by this thermoplastics base material consisting of olefin system resin.

[Claim 4] The gas barrier film according to claim 1 to 3 characterized by preparing the layer which consists of a metal and/or a metallic oxide on this paint film.

[Claim 5] The manufacture approach of the gas barrier film characterized by including the amine compound expressed with the following general formula (1) in this ** agent in the approach of applying the ** agent of a thermoplastics base material which makes a main constituent an inorganic system stratified compound and a water soluble polymer on one side, drying, and manufacturing a gas barrier film, at least.

[Formula 2] General formula (1)



(For one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain or its substitution product, and R3, a carbon number is [R1 /hydrogen or a carbon number /the alkyl chain of 1-6 its substitution product, an aryl chain or its substitution product, and R2 /hydrogen or a carbon number] one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain, or its substitution product)

[Claim 6] The manufacture approach of the gas barrier film according to claim 5 characterized by this water soluble polymer being a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative.

[Claim 7] The manufacture approach of the gas barrier film according to claim 5 or 6 characterized by this thermoplastics base material consisting of olefin system resin.

[Claim 8] The manufacture approach of the gas barrier film according to claim 5 to 7 characterized by preparing the layer which consists this ** agent of a metal and/or a metallic oxide after spreading and desiccation and on this paint film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the gas barrier film excellent in the high gas barrier property under high humidity, adhesion with a base material, and the gas barrier property after a lamination, and its manufacture approach in more detail about a gas barrier film.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the package fields, such as food and a chemical, if there is invasion of the oxygen from the open air etc., since a mothball will be impossible with deterioration of contents, development of a film with the gas barrier property which can prevent mixing of the open air is performed.

[0003] polymer En JIANIA ring and — According to Science, 20 volumes, No. 22, and 1543–1546 pages (1986 December), there are a polyvinylidene chloride, a polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol, etc. as a gas barrier property film developed conventionally. However, since a polyvinylidene chloride contains a chlorine atom and the polyacrylonitrile contains —CN radical, the problem over an environment has arisen in recent years in the case of abandonment. Moreover, since polyvinyl alcohol contains —OH radical, the humidity dependency of gas barrier property will be large, and gas barrier property will fall remarkably in high humidity. In the ethylene–vinylalcohol copolymer which improved the humidity dependency of polyvinyl alcohol, it cannot be said that the gas barrier property in high humidity is still enough.

[0004] On the other hand, the film which vapor-deposited inorganic substances, such as oxidation silicon (JP,53–12953,B etc.) and aluminum oxides (JP,62–179935,A etc.), on the surface of the base material is developed. However, the problem of the difficulty of dealing with it as a film by an adhesive property with the fault to which cost becomes very high since a vacuum evaporation process joins formation of these films, the lack [flexibility] of an inorganic coat, and a base material being bad etc. has arisen.

[0005] Although the films (JP,56–4563,A etc.) which prepared the paint film which becomes a base material from a metallic oxide and polyvinyl alcohol as a means to solve these problems are developed, about the gas barrier property under high humidity, it is not still satisfying level. Moreover, although there are films (a JP,6–93133,A official report, JP,7–41685,A official report, etc.) which have the gas barrier layer which consists of an inorganic stratified compound and a high hydrogen bond nature compound, since desiccation or heat treatment of long duration is required in the process which forms a gas barrier layer for obtaining the Huy barrier property, it is greatly disadvantageous at a productivity point, and the adhesion of a ** agent and a base material is also low. In addition, when adhesion with a base material was high and it is processed into a package bag etc., a packing material with the high dependability which produces neither bag tearing nor deformation of a bag is obtained.

[0006]

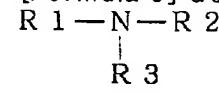
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the gas barrier film which has adhesion with a base material, and the gas barrier property after a lamination while it cancels the trouble of the conventional gas barrier film described above and has gas barrier property also under high humidity.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention consists of a gas barrier film characterized by including the amine compound expressed with the following general formula (1) in this paint film in the film which formed at least the paint film of a thermoplastics base material which makes a main constituent an inorganic system stratified compound and a water soluble polymer on one side, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0008]

[Formula 3] General formula (1)

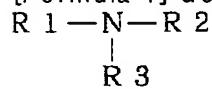


(For one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain or its substitution product, and R3, a carbon number is [R1 /hydrogen or a carbon number /the alkyl chain of 1-6 its substitution product, an aryl chain or its substitution product, and R2 /hydrogen or a carbon number] one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain, or its substitution product)

[0009] Moreover, it consists of the manufacture approach of the gas barrier film characterized by including the amine compound expressed with the following general formula (1) in this ** agent in the approach of applying the ** agent of a thermoplastics base material which makes a main constituent an inorganic system stratified compound and a water soluble polymer on one side, drying, and manufacturing a gas barrier film at least.

[0010]

[Formula 4] General formula (1)



(For one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain or its substitution product, and R3, a carbon number is [R1 /hydrogen or a carbon number /the alkyl chain of 1-6 its substitution product, an aryl chain or its substitution product, and R2 /hydrogen or a carbon number] one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain, or its substitution product)

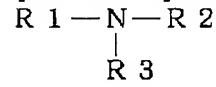
[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention is promising as wrapping which develops the gas barrier film which has the high gas barrier property under high humidity, adhesion, and the gas barrier property after a lamination, and has high dependability in shelf life by forming the paint film which consists of an inorganic system stratified compound, a water soluble polymer, and an amine compound.

[0012] In order to raise gas barrier property, adhesion, and the gas barrier property after a lamination in this invention, it is required in a paint film to include the amine compound expressed with the following general formula (1).

[0013]

[Formula 5] General formula (1)



For hydrogen or a carbon number, as for the alkyl chain of 1-6, its substitution product, an aryl chain or its substitution product, and R2, hydrogen or a carbon number is [R1 in a formula /the carbon number of one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain or its substitution product, and R3] one or more alkyl chains, the substitution product of those, an aryl chain, or its substitution product.

[0014] As a substituent of said substitution product, metal alkoxides, such as alkoxy silane or alkoxy titanium, such as the amino group, an imino group, an alkoxy group, a carboxyl group, a sulfone radical, a cyano group, a methylol radical, a hydroxyl group, and a chlorine radical, and alkoxy aluminum, or the hydrolyzate of those is raised, and the alkyl chain or aryl chain permuted or more by one of the substituents of these as a substitution product is used preferably. As a concrete amine compound, alkylamines, such as a butylamine and hexylamine Amino alcohol, such as aminoethyl alcohol, amino hexyl alcohol, and aminoethyl amino ethanol Diamines, such as ethylenediamine and propylenediamine, aminoacetic acid, Amino acid, such as an amino hexanoic acid and amino dodecanoic acid, gamma-aminopropyl triethoxysilane, Amino-group content silane coupling agents, such as gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, Or the polyalkylene imine which is the polymer of an ethyleneimine unit, a butylene imine unit, and a hexamethyleneimine unit or the copolymer of these units is raised. Especially Amino acid, such as aminoacetic acid, an amino hexanoic acid, and amino dodecanoic acid, Amino-group content silane coupling agents, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane and gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, or polyethyleneimine is used preferably. Even if polyethyleneimine is polyethyleneimine (the chemistry goods of 11892, 466 pages, January 22, 1992 Chemical Daily issue) of marketing which has branching structure which is expressed with the following general formula (3) even if it has the straight chain-like structure expressed with the following general formula (2), it is not cared about. this amine compound — the total weight of a paint film constituent — receiving — 0.01 — 40wt% — containing is desirable.

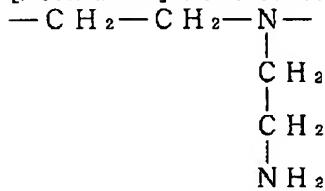
[0015]

[Formula 6] General formula (2)

— C H₂— C H₂— N H —

[0016]

[Formula 7] General formula (3)



[0017] The inorganic system stratified compound in this invention is an inorganic compound which an ultra-thin unit crystal layer laps and forms one stratified particle, and swelling and the thing which carries out a cleavage are desirable to a solvent. The clay compound which has the bloating tendency to a solvent also especially in these is used preferably. Water between unit crystal layers with an ultra-thin clay compound with the bloating tendency to the solvent in this invention Coordination, It is a clay compound with the property to absorb and swell, and, generally Si4+ is O₂—. The layer and aluminum3+ which receive, configurate and constitute tetrahedron structure, The layer which Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Li⁺, etc. configurate to O₂— and OH[—], and constitutes 8 face piece structures was joined together and piled up by 1 to 1 or 2 to 1, and the layer structure was constituted, and it may be a natural thing or could be compounded. As a typical thing, a kaolinite, halloysite, a montmorillonite, a B AKYU light, saponite, dickite, nacrite, antigorite, pyrophyllite, hectorite, beidellite, margarite, talc, a TETORASHI lyric mica, a muscovite, phlogopite, chlorite, etc. are mentioned, and two or more sorts of these may be used. Although especially the particle diameter of an inorganic system stratified compound is not limited, its 20nm or more is desirable.

[0018] The water soluble polymer in this invention points out the dissolution or differential powder possible 7s macromolecules to water completely in ordinary temperature. For example, a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative, cellulose, cellulose, such as hydroxyethyl cellulose, oxidation starch, Starch, such as etherification starch and a dextrin, a polyvinyl pyrrolidone, Vinyl system polymers, such as copolymerized polyester containing polar groups, such as sulfoisophthalate, polyhydroxyethyl methacrylate, or its copolymer, A functional-groups denaturation polymer, such as a carboxyl group of an acrylic giant molecule, an urethane system giant molecule, ether system giant molecules, or these various polymers, an amino group, and a methylol radical, etc. is mentioned. It is a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative preferably, and the polyvinyl alcohol beyond 80 mol % and a vinyl alcohol unit are copolymerization polyvinyl alcohol beyond 60 mol % whenever [saponification] especially preferably. As for the polymerization degree of a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative, 100–5000 are desirable, 500–3000 are still more desirable, and 1200–especially 2500 are desirable.

[0019] Furthermore, in this invention, the cross linking agent may be included in the paint film. A mixing ratio is 0.05 – 8% preferably 0.01 to 10% in a weight ratio to a paint film constituent. Although it will not be limited as a cross linking agent used especially if it has a water soluble polymer and reactivity, an epoxy system cross linking agent, an isocyanate system cross linking agent, a melamine system cross linking agent, an oxazoline system cross linking agent, a silane coupling agent, etc. are used.

[0020] The mixed ratio of the inorganic system stratified compound / water soluble polymer in this invention has desirable within the limits of 5 / 95 – 60 / 40 at a weight ratio. When smaller than 5 / 95, gas barrier property falls, and when larger than 60 / 40, adhesion and the gas barrier property after a lamination fall.

[0021] Although especially the thickness of this paint film in this invention is not limited, from a viewpoint of a gas barrier property film, 0.1–10 micrometers is desirable and especially 0.3–6 micrometers are desirable.

[0022] Moreover, this inventions are the film which uses a main constituent as a paint film for an inorganic system stratified compound and a water soluble polymer, and its manufacture approach, and a main constituent shows that the weight of an inorganic system stratified compound and a water soluble polymer is 60% or more to a paint film configuration all component. As long as it is within the limits which does not spoil gas barrier property and transparency, various kinds of additives may be included 20% or less by the weight ratio. As these various kinds of additives, they are an antioxidant, a weathering agent, a thermostabilizer, lubricant, a crystalline-nucleus agent, an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, etc. Moreover, as long as it is extent which does not spoil transparency and gas barrier property, the inorganic or organic particle may be included 20% or less by the weight ratio. For example, they are a calcium carbonate, titanium oxide, oxidization silicon, a calcium fluoride, lithium fluoride, an alumina, a barium sulfate, a zirconia, calcium phosphate, a bridge formation

polystyrene system particle, etc.

[0023] Furthermore, in order to raise the interactions between stratified compound-polymers, between polymers, between stratified compounds, etc. when making this paint film form, the metal salt more than divalent, a catalyst component, etc. may be added. Since moisture resistance will improve if the acetate which has calcium, magnesium, an aluminum element, etc., a sulfate, or a nitrate is used, it is desirable. As the amount, it is about 1-10000 ppm to a paint film.

[0024] Moreover, in this invention, since the process abrasion resistance at the time of making a non-extended propylene film etc. and adhesives intervene and laminating improves and gas barrier property improves, the surface roughness parameter of R_t/R_a of this paint film side is [20 or less] desirable, it is more desirable that it is 15 or less, 13 or less are still more desirable, and ten especially or less are desirable. Moreover, it is desirable that R_t is 1.4 micrometers or less, 1.2 micrometers or less are more desirable, and especially 1.0 micrometers or less are desirable. R_t is the maximum height and is the distance of the greatest crest of a surface roughness curve, and the deepest trough, and R_a is the center line average of roughness height, and can make each value the average measured 20 times on the following conditions.

[0025]

Sensing-pin tip radius: 0.5-micrometer sensing-pin load : 5mg measurement length : 1mm cut-off : 0.08mm

[0026] The approach of producing the ** agent which made homogeneity distribute a paint film constituent extremely, and the temperature of a paint film side drying 160 degrees C or less and less than [drying-time 60 second], and forming a paint film on a smooth thermoplastics base material, as an approach of setting surface roughness parameter R_t/R_a 20 or less, and setting R_t to 1.4 micrometers or less, etc. is used. In addition, the detail of a parameter is shown in Jiro Nara work ("the measuring method and appraisal method" (the united engineering center, 1983) of surface roughness) etc.

[0027] The thermoplastics base material used in this invention is required in order to mainly give a mechanical property, the workability of a film, etc., and various kinds of thermoplastics films generally marketed are contained. Although not limited especially, as a typical thing Polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, Polyester, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene -2, and 6-naphthalate, Polyamides, such as nylon 6 and Nylon 12, a polyvinyl chloride, an ethylene-vinyl acetate copolymer, or its saponification object, Polystyrene, a polycarbonate, polysulfone, polyphenylene oxide, These copolymers, such as polyphenylene sulfide, aromatic polyamide, polyimide, polyamidoimide, a cellulose, cellulose acetate, a polyvinylidene chloride, a polyacrylonitrile, and polyvinyl alcohol, are mentioned. Polyolefines, such as polyester, such as viewpoints, such as cost performance, transparency, and gas barrier property, to polyethylene terephthalate, polyethylene, and polypropylene, are desirable.

[0028] Although any of un-extending, uniaxial stretching, and biaxial stretching are sufficient as these thermoplastics base materials, especially its thing by which biaxial stretching was carried out from a viewpoint of dimensional stability and a mechanical characteristic is desirable. Moreover, various kinds of additives may be contained in the thermoplastics base material. For example, they are an antioxidant, a weathering agent, a thermostabilizer, lubricant, a crystalline-nucleus agent, an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, etc. Moreover, as long as it is extent which does not spoil transparency, the inorganic or organic particle may be included. For example, they are talc, a kaolin, a calcium carbonate, titanium oxide, oxidization silicon, a calcium fluoride, lithium fluoride, an alumina, a barium sulfate, a zirconia, a mica, calcium phosphate, a bridge formation polystyrene system particle, etc. 0.001-10 micrometers is 0.003-5 micrometers still more preferably preferably as mean particle diameter. In addition, mean particle diameter is particle diameter for which took the 10000 to 100000 times as many photograph as this using the transparency mold microscope etc., and it asked with the number average.

[0029] Furthermore, the transparent thing of these thermoplastics base materials is desirable. 40% or more has desirable light transmission, and 60% or more is still more desirable. Moreover, the smooth thing of a thermoplastics base material is desirable. Although especially the thickness of a thermoplastics base material is not limited, its 2-1000 micrometers are desirable.

[0030] In this invention, it is desirable from a viewpoint of gas barrier property and adhesion to prepare the layer which consists of a metal and/or a metallic oxide on this paint film. Although it will not be limited especially if it is a metal and/or a metallic oxide, it is desirable that they are a metal and/or metallic oxides, such as aluminum and Si.

[0031] Next, the typical manufacture approach of the gas barrier film of this invention is described.

[0032] although especially the approach of form a paint film on a thermoplastics base material be limit but the extrusion laminate method and a melt coating method may be use , it be the point which can carry out a thin film coat at high speed , and it be suitable a gravure coat , a reverse coat , a spray coat , a kiss coat , a comma coat , a die coat , a knife coat , the Ayr knife coat , or to carry out the meta-ring bar coat of the distributed

solution which made various solvents distribute the constituent of a paint film. The thermoplastics base material may perform corona discharge treatment under the mixed gas of nitrogen/carbon dioxide gas, and other ambient atmospheres, plasma treatment under reduced pressure, flame treatment, ultraviolet treatment, etc. before spreading among well-known adhesion promotion processing, for example, air, and nitrogen gas. Moreover, as a thermoplastics base material, when using the biaxially oriented film of polyolefins, such as polyester, such as polyethylene terephthalate, and polypropylene, the which approach of an off-line coat and an in-line coat may be used.

[0033] Especially the desiccation approach of a paint film is not limited, but can use a hot calender roll contact process, thermal contact processes (air, oil, etc.), the heating method by infrared rays, a microwave heating method, etc. It is desirable that desiccation of a paint film is performed from a viewpoint of gas barrier property within the limits of 60 degrees C – 160 degrees C, and it is 3 – 30 seconds preferably for 1 to 60 seconds as time amount of desiccation.

[0034] The ** agent containing the constituent of a paint film has the desirable solution which the inorganic system stratified compound distributed or swelled in the solvent at homogeneity, and the water soluble polymer dissolved or distributed to homogeneity. As a solvent, although water or water /lower alcohol mixed solution is used, it is desirable to use water /lower alcohol mixed solution in the viewpoint of the gas barrier property under high humidity, adhesion, and productivity. Lower alcohol is an alcoholic compound which has the aliphatic series radical of the straight chain of carbon numbers 1–3, or branched chain, for example, a methanol, ethanol, n-, or ISO–propanol is used preferably. Moreover, as for the mixed ratio of water/alcohol, 99 / 1 – 20/80 are desirable at a weight ratio. When a mixed ratio is larger than 99/1, there are problems, such as a fall of the lack of gas barrier property under high humidity, poor adhesion of a coat and a base material, and productivity, and if smaller than 20/80, the dispersibility in the inside of the solvent of a paint film constituent will get worse.

[0035] Moreover, in order to give the spreading nature to a film, as long as it is within the limits by which the stability of a distributed solution is maintained, other water–soluble organic compounds may be contained as the 3rd component in the mixed solvent. As the water–soluble above–mentioned organic compound, ketones, such as ester, such as ether, such as polyhydric alcohol, such as glycol derivatives, such as glycols, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, n-, or ISO–propanol, ethylene glycol, and propylene glycol, methyl cellosolve, ethylcellosolve, and n–butyl Cellosolve, a glycerol, and waxes, and dioxane, and ethyl acetate, and a methyl ethyl ketone, are mentioned. Moreover, as for pH of a distributed solution, 2–11 are desirable from the field of the stability of a solution.

[0036] Although the approach of mixing a water soluble polymer with the solution which homogeneity was made to dissolve in a solvent after making a solvent distribute a stratified compound to homogeneity although especially the adjustment approach of this ** agent is not limited etc. is used effectively, it is desirable that the water soluble polymer and the stratified compound are distributing to homogeneity extremely in a ** agent. Furthermore, this solution may be made to contain a cross linking agent, a particle, etc.

[0037] Moreover, in this invention, the gas barrier film which is excellent in gas barrier property and adhesion can be obtained by preparing the layer which consists of a metal and/or a metallic oxide with well-known vacuum deposition conventionally.

[0038]
[The evaluation approach of a property] The evaluation approach of a property used in this invention is as follows.

[0039] (1) Gas barrier property ASTM According to D–3985, oxygen permeability was measured using oxygen transmissometry equipment (modern control company make, OX–TRAN 2/20). Measuring conditions are the temperature of 23 degrees C, and 80% of relative humidity. Oxygen permeability made 120 or less good.

[0040] (2) The field which touches adhesives after 48-hour aging at lamination and 40 degrees C with ***** and the dry laminator of this film using the adhesion polyurethane adhesive of a paint film and a base material in a non–extended polypropylene film (CPP, the product T3501 made from Toray Industries Composition Film, 50 micrometers) reinforced each field of the opposite side with the Scotch tape, cut it to 15mm width of face, 180-degree exfoliation of CPP and this film was performed using tensilon, and it asked for the peel strength at that time. In addition, exfoliation was performed under part 23 degrees C for /, and 65% ambient atmosphere of 10cm relative humidity in exfoliation rate. The adhesion force made one or more good.

[0041] (3) The gas barrier property of the film aged by the gas barrier property above–mentioned approach after a lamination was measured by the above–mentioned approach. Oxygen permeability made 120 or less good.

[0042]

[Example]

Water /isopropyl alcohol (henceforth, IPA) mixed solvent (weight ratios 90/10) was made to distribute *** which becomes 2wt(s)% about a montmorillonite (the Kunimine Industries make, KUNIPIA – G) as an example 1

inorganic system stratified compound (A liquid). Water was made to distribute an amino hexanoic acid as an amine compound, so that it may become 2wt(s)% (B liquid). Water / IPA mixed solvent (weight ratios 90/10) was made to distribute the polyvinyl alcohol (for it to omit Following PVA) of a 88.0-mol % and a degree of polymerization 1700 whenever [saponification], as a water soluble polymer, so that it may become 2wt(s)% (C fluid). After mixing A liquid and B liquid to 90/10 by the weight ratio, the ** agent was prepared to 45/5/50 so that IPA might become [the mixing ratio of an inorganic system stratified compound / amine compound / water soluble polymer] 1% of solid content concentration 10% by the weight ratio to all ** agents by the weight ratio. It led to the biaxial extension polypropylene film (20 micrometers in the Toray Industries make "TOREFAN", thickness) which carried out corona discharge treatment (inside of carbon dioxide gas / nitrogen mixed gas (volume ratio 83:17), processing on-the-strength =60 W·min/m²) of this ** agent after spreading and in the hot-air-drying type dryer in the reverse coating machine (a part for 12m/in coating rate), and under low tension, it dried for 20 seconds and 120 degrees C of films were rolled round. The property of the obtained film is shown in Table 1. The film which is excellent in gas barrier property, adhesion, and the gas barrier property after a lamination was obtained.

[0043] The film was obtained like the example 1 except having changed an example 2 – 5 paint-film presentation, paint film thickness, and a base material. The property of the obtained film is shown in Table 1.

[0044] In the example 2, when the paint film which uses gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane as an amine compound, uses PVA of 98.5-mol % and polymerization degree 2400 whenever [saponification] as a water soluble polymer, and is shown in Table 1 was obtained like the example 1, the film which is excellent in gas barrier property, adhesion, and the gas barrier property after a lamination was obtained.

[0045] In the example 3, when the paint film of the presentation shown in Table 1 using the biaxial extension polyester film (12 micrometers in the Toray Industries make "lumiler", thickness) which carried out corona discharge treatment (inside of air) to the base material was obtained like the example 1, using a sodium TETORASHI lyric mica (Topy Industries make) as an inorganic system stratified compound, the film which is excellent in gas barrier property, adhesion, and the gas barrier property after a lamination was obtained.

[0046] In the example 4, when aluminum metal was vapor-deposited on the paint film created in the example 1 so that an electron-beam-heating type vacuum evaporation machine might be used and vacuum evaporation thickness might be set to 40–50nm under a high vacuum, the film which is excellent in gas barrier property, adhesion, and the gas barrier property after a lamination was obtained.

[0047] In the example 5, except having used polyethyleneimine as an amine compound, when the film was obtained like the example 1, the film which is excellent in gas barrier property, adhesion, and the gas barrier property after a lamination was obtained.

[0048] The film of the presentation shown in Table 1, without using an example of comparison 1 amine compound was obtained. It turned out that gas barrier property and adhesion are inferior in the film obtained so that clearly from Table 1.

[0049] The film shown in Table 1, without using an example of comparison 2 inorganic system stratified compound was obtained. It turned out that gas barrier property and adhesion are greatly inferior in the obtained film.

[0050]

[Table 1]

| | 基材 | 塗膜組成 重量比 | 塗膜厚さ (μm) | 備考 |
|-------|-----|--------------------------------------|--------------|-----------|
| 実施例 1 | PP | 粒子 1 / アミン 1 / PVA 1 45 / 5 / 50 | 1.0 | |
| 実施例 2 | PP | 粒子 1 / アミン 2 / PVA 2 40 / 5 / 55 | 1.1 | |
| 実施例 3 | PET | 粒子 2 / アミン 2 / PVA 2 30 / 10 / 60 | 0.9 | |
| 実施例 4 | PP | 粒子 1 / アミン 1 / PVA 1 45 / 5 / 50 | 1.0 | 蒸着層 有り |
| 比較例 1 | PP | 粒子 1 / PVA 1 50 / 50 | 1.0 | |
| 比較例 2 | PET | アミン 1 / PVA 1 30 / 70 | 0.9 | |
| 実施例 5 | PP | 粒子 1 / アミン 3 / PVA 1 45 / 5 / 50 | 1.0 | |

[0051] In addition, the semantics of the cable address of front Naka is as follows.

[0052] PP is a biaxial-stretching polypropylene film. In 20 micrometers in (thickness, and nitrogen gas / carbonic acid mixed gas (volume ratio 83:17), corona-discharge-treatment (processing reinforcement = 60 W-min/m²)), PET is a biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (12 micrometers in thickness). In air corona discharge treatment and PVA1 whenever [saponification] The polyvinyl alcohol of a 88.0-mol % and a degree of polymerization 1700, PVA2 whenever [saponification] The polyvinyl alcohol of a 98.5-mol % and a degree of polymerization 2400, For an amino hexanoic acid and an amine 2, gamma-aminopropyl triethoxysilane and an amine 3 are [an amine 1 / a montmorillonite (the Kunimine Industries make, KUNIPIA - G) and the particle 2 of polyethyleneimine and a particle 1] sodium TETORASHI lyric micas (Topy Industries make).

[0053]

[Table 2]

| | ガスバリア性 (ml/(m ² ·d·MPa)) | 密着性 (N/cm) | ラミネート後のガスバリア性 (ml/(m ² ·d·MPa)) |
|-------|--|---------------|---|
| 実施例 1 | 4 9 | 1. 2 | 1 0 5 |
| 実施例 2 | 4 5 | 1. 3 | 9 8 |
| 実施例 3 | 5 6 | 1. 1 | 1 1 8 |
| 実施例 4 | 2 8 | 1. 3 | 8 9 |
| 比較例 1 | 1 5 2 | 0. 8 | 2 8 0 |
| 比較例 2 | 4 9 0 | 0. 5 | 6 0 0 |
| 実施例 5 | 5 2 | 1. 3 | 1 0 2 |

[0054]

[Effect of the Invention] It not only excels in gas barrier property, but since it has the gas barrier property after a lamination, and the adhesion of a paint film, it can use the film obtained by this invention as all wrapping.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-166516

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
|---------------------------|------|------------------------------|--------|
| B 32 B 27/20 | | B 32 B 27/20 | Z |
| B 05 D 7/24 | 302 | B 05 D 7/24 | 302M |
| | 303 | | 303A |
| B 32 B 15/08 | 102 | B 32 B 15/08 | 102Z |
| 27/30 | 102 | 27/30 | 102 |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 8 頁) | 最終頁に統く |

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平9-264260 | (71)出願人 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997)9月29日 | (72)発明者 | 原田 裕 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平8-268431 | (72)発明者 | 木村 将弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| (32)優先日 | 平8(1996)10月9日 | (72)発明者 | 橋本 幸吉 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54)【発明の名称】 ガスバリアフィルム及びその製造方法

(57)【要約】

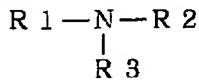
【課題】高湿度下でのガスバリア性、ラミネート後のガスバリア性及び塗膜の密着性を保有するガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】熱可塑性樹脂基材の少なくとも片面上に無機系層状化合物及び水溶性高分子を主たる構成成分とする塗膜を形成したフィルムにおいて、該塗膜中にアミン化合物を含んでいるフィルムとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂基材の少なくとも片面上に無機系層状化合物及び水溶性高分子を主たる構成成分とする塗膜を形成したフィルムにおいて、該塗膜中に下記一般式(1)で表されるアミン化合物を含んでいることを特徴とするガスバリアフィルム。

【化1】一般式(1)



(R1は水素または炭素数が1～6のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R2は水素または炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R3は炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体)

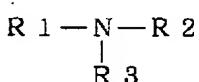
【請求項2】該水溶性高分子がポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリアフィルム。

【請求項3】該熱可塑性樹脂基材が、オレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項4】該塗膜上に金属及び／または金属酸化物からなる層を設けたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

【請求項5】熱可塑性樹脂基材の少なくとも片面上に無機系層状化合物及び水溶性高分子を主たる構成成分とする塗剤を塗布し、乾燥してガスバリアフィルムを製造する方法において、該塗剤中に下記一般式(1)で表されるアミン化合物を含んでいることを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法。

【化2】一般式(1)



(R1は水素または炭素数が1～6のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R2は水素または炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R3は炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体)

【請求項6】該水溶性高分子がポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体であることを特徴とする請求項5に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

【請求項7】該熱可塑性樹脂基材が、オレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項5または請求項6に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

【請求項8】該塗剤を塗布、乾燥後、該塗膜上に金属及び／または金属酸化物からなる層を設けることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載のガスバリアフィル

ムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガスバリアフィルムに関するものであり、さらに詳しくは高湿度下での高いガスバリア性、基材との密着性及びラミネート後のガスバリア性に優れたガスバリアフィルム及びその製造方法に関するものである。

【0002】

10 【従来の技術】食品や薬品などの包装分野では、外気からの酸素などの侵入があると内容物の変質によって長期保存ができないことから、外気の混入を防ぐことができるガスバリア性をもったフィルムの開発が行われている。

【0003】ポリマー エンジニアリング アンド サイエンス、20巻、22号、1543～1546頁(1986年12月)によると、従来より開発されたガスバリア性フィルムとしては、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコールなどがある。

20 しかし、ポリ塩化ビニリデンは塩素原子、ポリアクリロニトリルは-C≡N基を含有しているため、廃棄の際に環境に対する問題が近年持ち上がっている。また、ポリビニルアルコールは-OH基を含有しているため、ガスバリア性の湿度依存性が大きく、高湿度ではガスバリア性が著しく低下してしまう。ポリビニルアルコールの湿度依存性を改良したエチレンービニルアルコール共重合体においても、高湿度でのガスバリア性はまだ十分とは言えない。

【0004】一方、酸化珪素(特公昭53-12953

30 号公報等)や酸化アルミニウム(特開昭62-179935号公報等)などの無機物を基材の表面に蒸着したフィルムが開発されている。しかし、これらのフィルムの形成には蒸着過程が加わるのでコストが非常に高くなる欠点や、無機被膜の可とう性の無さ、基材との接着性が悪い等によるフィルムとしての取り扱いにくさの問題が生じている。

【0005】これらの問題を解決する手段として、基材に金属酸化物及びポリビニルアルコールからなる塗膜を設けたフィルム(特開昭56-4563号公報等)が開発されているが、高湿度下でのガスバリア性に関してはまだ満足のいくレベルではない。また、無機層状化合物及び高水素結合性化合物からなるガスバリア層を有する

40 フィルム(特開平6-93133公報、特開平7-41685公報等)があるがハイバリア性を得るにはガスバリア層を形成する過程において長時間の乾燥または熱処理が必要であるので生産性点で大きく不利であり、塗剤と基材との密着性も低い。なお、基材との密着性が高いと包装袋などに加工した際に、破袋や、袋の変形などを生じない信頼性の高い包装材が得られる。

50 【0006】

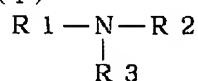
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、以上述べた從来のガスバリアフィルムの問題点を解消し、かつ高湿度下でもガスバリア性を有するとともに基材との密着性及びラミネート後のガスバリア性を有するガスバリアフィルムを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を達成するために、熱可塑性樹脂基材の少なくとも片面上に無機系層状化合物及び水溶性高分子を主たる構成成分とする塗膜を形成したフィルムにおいて、該塗膜中に下記一般式(1)で表されるアミン化合物を含んでいることを特徴とするガスバリアフィルムからなるものである。

【0008】

【化3】一般式(1)

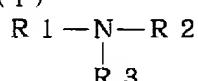


(R1は水素または炭素数が1~6のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R2は水素または炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R3は炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体)

【0009】また、熱可塑性樹脂基材の少なくとも片面上に無機系層状化合物及び水溶性高分子を主たる構成成分とする塗剤を塗布し、乾燥してガスバリアフィルムを製造する方法において、該塗剤中に下記一般式(1)で表されるアミン化合物を含んでいることを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法からなるものである。

【0010】

【化4】一般式(1)



(R1は水素または炭素数が1~6のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R2は水素または炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R3は炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体)

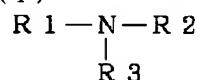
【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、無機系層状化合物と水溶性高分子及びアミン化合物からなる塗膜を形成することにより、高湿度下での高いガスバリア性、密着性及びラミネート後のガスバリア性を兼ね備えたガスバリアフィルムを開発したものであり、保存性に高い信頼性を有する包装材料として有望である。

【0012】本発明においてはガスバリア性、密着性及びラミネート後のガスバリア性を向上させるために、塗膜中に下記一般式(1)で表されるアミン化合物を含んでいることが必要である。

【0013】

【化5】一般式(1)



10 式中におけるR1は水素または炭素数が1~6のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R2は水素または炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体、R3は炭素数が1以上のアルキル鎖またはその置換体、あるいはアリール鎖またはその置換体である。

【0014】前記置換体の置換基としては、アミノ基、イミノ基、アルコキシ基、カルボキシル基、スルホン基、シアノ基、メチロール基、水酸基、塩素基等、もしくはアルコキシラン、アルコキシチタン、アルコキシアルミニウム等の金属アルコキシドもしくはその加水分解物があげられ、置換体としてはこれら置換基の一つ以上で置換されたアルキル鎖またはアリール鎖が好ましく用いられる。具体的なアミン化合物としては、ブチルアミン、ヘキシルアミン等のアルキルアミン類、アミノエチルアルコール、アミノヘキシルアルコール、アミノエチルアミノエタノール等のアミノアルコール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等のジアミン類、アミノ酢酸、アミノヘキサン酸、アミノドデカン酸等のアミノ酸、ヤーアミノプロピルトリエトキシシラン、ヤー

30 (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤、またはエチレンイミン単位、ブチレンイミン単位、ヘキサメチレンイミン単位の重合体もしくはこれらの単位の共重合体であるポリアルキレンイミンがあげられ、中でもアミノ酢酸、アミノヘキサン酸、アミノドデカン酸等のアミノ酸、ヤーアミノプロピルトリエトキシシラン、ヤー(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤、またはポリエチレンイミンが好ましく用いられる。ポリエチレンイミンは下記一般式(2)で表される直鎖状構造を有するものであっても、下記一般式(3)で表されるような枝分かれ構造を有する市販のポリエチレンイミン(11892の化学商品、466頁、1992年1月22日 化学工業日報社発行)であってもかまわない。該アミン化合物は塗膜構成成分の全重量に対して0.01~40wt%含んでいることが好ましい。

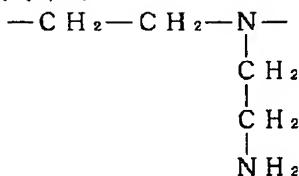
【0015】

【化6】一般式(2)



【0016】

【化7】一般式(3)



【0017】本発明における無機系層状化合物とは極薄の単位結晶層が重なって一つの層状粒子を形成している無機化合物のことであり、溶媒に膨潤・へき開するものが好ましい。これらの中でも特に溶媒への膨潤性を持つ粘土化合物が好ましく用いられる。本発明における溶媒への膨潤性を持つ粘土化合物とは極薄の単位結晶層間に水を配位、吸収・膨潤する性質を持つ粘土化合物であり、一般には S i^{4+} が O^{2-} に対して配位し4面体構造を構成する層と A l^{3+} 、 M g^{2+} 、 F e^{2+} 、 F e^{3+} 、 L i^{+} 等が O^{2-} および O^{2-} に対して配位し8面体構造を構成する層とが1対1あるいは2対1で結合し積み重なって層状構造を構成しており、天然のものであっても合成されたものでも良い。代表的なものとしては、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリナイト、バーキュライト、サボナイト、ディッカイト、ナクライト、アンチゴライト、バイロフィライト、ヘクトライト、バイデライト、マーガライト、タルク、テトラシリリックマイカ、白雲母、金雲母、緑泥石等が挙げられ、これらを2種以上用いても良い。無機系層状化合物の粒子径は特に限定されないが20nm以上が好ましい。

【0018】本発明における水溶性高分子とは、常温で水に完全に溶解もしくは微分散可能な高分子を指し、例えば、ポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体、カルボチメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、酸化でんぶん、エーテル化でんぶん、デキストリンなどのでんぶん類、ポリビニルビロリドン、スルホイソフタル酸等の極性基を含有する共重合ポリエステル、ポリヒドロキシエチルメタクリレートまたはその共重合体などのビニル系重合体、アクリル系高分子、ウレタン系高分子、エーテル系高分子あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基、アミノ基、メチロール基など官能基変性重合体などが挙げられる。好ましくはポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体であり、特に好ましくはけん化度80モル%以上のポリビニルアルコール、ビニルアルコール単位が60モル%以上の共重合ポリビニルアルコールである。ポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体の重合度は、100～5000が好ましく、500～3000がさらに好ましく、1200～2500が特に好まし

い。

【0019】さらに、本発明では塗膜中に架橋剤を含んでいてもよい。混合比は塗膜構成成分に対して重量比で0.01～10%、好ましくは0.05～8%である。用いられる架橋剤としては、水溶性高分子と反応性を有するものであればとくに限定されないが、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、メラミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、シランカップリング剤などが使用される。

【0020】本発明における無機系層状化合物／水溶性高分子の混合比率は、重量比で5/95～60/40の範囲内が好ましい。5/95より小さいときはガスバリア性が低下し、60/40より大きいときは密着性及びラミネート後のガスバリア性が低下する。

【0021】本発明における該塗膜の厚さは特に限定されないが、ガスバリア性フィルムの観点から、0.1～20μmが好ましく、0.3～6μmが特に好ましい。

【0022】また本発明は無機系層状化合物及び水溶性高分子を主たる構成成分を塗膜とするフィルム及びその製造方法であり、主たる構成成分とは塗膜構成全成分に対して無機系層状化合物及び水溶性高分子の重量が60%以上であることを示す。ガスバリア性及び透明性を損なわない範囲内であれば各種の添加剤を重量比で20%以下含まれていても良い。該各種の添加剤としては、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、着色剤等である。また、透明性及びガスバリア性を損なわない程度であれば、無機または有機の粒子を重量比で20%以下含まれていても良い。例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、アルミナ、硫酸バリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、架橋ポリスチレン系粒子などである。

【0023】さらに、該塗膜を形成させる上で層状化合物-ポリマ間、ポリマ間または層状化合物間等の相互作用を高めるために、2価以上の金属塩、触媒成分などを添加しても良い。カルシウム、マグネシウム、アルミニウム元素などを有する酢酸塩、硫酸塩、または硝酸塩などを用いると耐湿性が向上するので望ましい。その量としては、塗膜に対して1～10000ppm程度である。

【0024】また本発明においては、未延伸プロピレンフィルムなどと接着剤を介在させてラミネートする際の工程耐摩耗性が向上しガスバリア性が向上するので、該塗膜面の表面粗さバラメータが R_t/R_a が2.0以下が好ましく、1.5以下であることがより好ましく、1.3以下がさらに好ましく、1.0以下が特に好ましい。また、 R_t が1.4μm以下であることが好ましく、1.2μ

7
m以下がより好ましく、1.0 μm 以下が特に好ましい。R_tは最大高さであり表面粗さ曲線の最大の山と最深の谷の距離で、R_aは中心線平均粗さであり、下記条件で20回測定した平均値をそれぞれの値とすることができます。

【0025】

触針先端半径：0.5 μm

触針荷重：5 mg

測定長：1 mm

カットオフ：0.08 mm

【0026】表面粗さパラメータR_t／R_aを20以下、R_tを1.4 μm 以下にする方法としては、平滑な熱可塑性樹脂基材上に、塗膜構成成分を極めて均一に分散させた塗剤を作製し、塗膜面の温度が160°C以下、乾燥時間60秒以内で乾燥させ塗膜を形成する方法等が用いられる。なお、パラメータの詳細は奈良治朗著「表面粗さの測定法・評価法」(総合技術センター、1983)等に示されている。

【0027】本発明において用いられる熱可塑性樹脂基材は、主として機械的性質やフィルムの加工性等を付与するために必要であり、一般に市販されている各種の熱可塑性樹脂フィルムが含まれる。特に限定されないが代表的なものとして、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド、ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体またはそのけん化物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、セルロース、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコールなど、およびこれらの共重合体が挙げられる。コストパフォーマンス、透明性、ガスバリア性等の観点から、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。

【0028】これらの熱可塑性樹脂基材は、未延伸、一軸延伸、二軸延伸のいずれでもよいが、寸法安定性および機械特性の観点から、二軸延伸されたものが特に好ましい。また熱可塑性樹脂基材には、各種の添加剤が含まれていても良い。例えば、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、着色剤等である。また、透明性を損なわない程度であれば、無機または有機の粒子を含んでいても良い。例えば、タルク、カオリナ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、アルミナ、硫酸バリウム、ジルコニア、マイカ、リン酸カルシウム、架橋ポリスチレン系粒子などである。平均粒子径としては好ましくは0.001～10 μm 、さらに好ましくは0.003～

5 μm である。なお、平均粒子径は透過型顕微鏡などを用いて10000～100000倍の写真を撮影し、数平均により求めた粒子径である。

【0029】さらに、これらの熱可塑性樹脂基材は、透明であることが好ましい。光線透過率が、40%以上が好ましく、60%以上がさらに好ましい。また熱可塑性樹脂基材は、平滑であることが好ましい。熱可塑性樹脂基材の厚さは、特に限定されないが2～1000 μm が好ましい。

10 【0030】本発明において、該塗膜上に金属及び/または金属酸化物からなる層を設けることがガスバリア性、密着性の観点から好ましい。金属及び/または金属酸化物であれば特に限定されないが、Al、Siなどの金属及び/または金属酸化物であることが好ましい。

【0031】次に、本発明のガスバリアフィルムの代表的製造方法について述べる。

【0032】熱可塑性樹脂基材上に塗膜を形成する方法は特に限定されず、押し出しラミネート法、メルトコーティング法を用いても良いが、高速で薄膜コートする事が可能である点で、塗膜の構成成分を各種溶媒に分散させた分散溶液をグラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キッスコート、コンマコート、ダイコート、ナイフコート、エアナイフコートあるいはメタリングバーコートするのが好適である。熱可塑性樹脂基材は塗布前に公知の接着促進処理、例えば空気中、窒素ガス中、窒素/炭酸ガスの混合ガス、その他の雰囲気下でのコロナ放電処理、減圧下でのプラズマ処理、火炎処理、紫外線処理等を施していくても良い。また、熱可塑性樹脂基材として、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの二軸延伸フィルムを用いる場合には、オフラインコート、インラインコートのどちらの方法でもよい。

【0033】塗膜の乾燥方法は特に限定されず、熱ロール接触法、熱媒(空気、オイル等)接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等が利用できる。塗膜の乾燥は、ガスバリア性の観点から、60°C～160°Cの範囲内で行われることが好ましく、乾燥の時間としては1～60秒、好ましくは3～30秒である。

【0034】塗膜の構成成分を含んだ塗剤は、溶媒に無機系層状化合物が均一に分散もしくは膨潤しつつ水溶性高分子が均一に溶解もしくは分散した溶液が好ましい。溶媒としては、水または水/低級アルコール混合溶液が用いられるが、高湿度下でのガスバリア性、密着性及び生産性の観点で水/低級アルコール混合溶液を用いることが好ましい。低級アルコールとは炭素数1～3の直鎖または分岐鎖の脂肪族基を有するアルコール性化合物のことであり、例えばメタノール、エタノール、n-またはイソ-プロパノールが好ましく用いられる。また、水/アルコールの混合比率は重量比で99/1～20/8 50 0が好ましい。混合比率が99/1より大きいと高湿度

下でのガスバリア性不足、塗膜層と基材との密着不良、生産性の低下等の問題があり、20/80より小さいと塗膜構成成分の溶媒中での分散性が悪化する。

【0035】また、フィルムへの塗布性を付与するためには、分散溶液の安定性が維持される範囲内であれば、混合溶媒中に第3成分として他の水溶性有機化合物が含まれていても良い。上記水溶性有機化合物としては例えば、メタノール、エタノール、n-またはイソブロノール等のアルコール類、エチレングリコール、ブロビレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセルソルブ等のグリコール誘導体、グリセリン、ワックス類等の多価アルコール類、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。また、分散溶液のpHは溶液の安定性の面から2~11が好ましい。

【0036】該塗剤の調整方法は特に限定されないが、層状化合物を溶媒に均一に分散させた後に水溶性高分子を溶媒に均一に溶解させた溶液と混合する方法等が有効に用いられるが、塗剤中で水溶性高分子と層状化合物が極めて均一に分散していることが好ましい。さらに、この溶液に架橋剤、粒子等を含有させてもよい。

【0037】また本発明においては、従来公知の蒸着法により金属及び/または金属酸化物からなる層を設けることにより、ガスバリア性、密着性に優れるガスバリアフィルムを得ることができる。

【0038】

【特性の評価方法】本発明にて用いた特性の評価方法は以下の通りである。

【0039】(1) ガスバリア性

ASTM D-3985に準じて酸素透過率測定装置(モダンコントロール社製、OX-TRAN 2/20)を用いて酸素透過率を測定した。測定条件は温度23°C、相対湿度80%である。酸素透過率が120以下を良とした。

【0040】(2) 塗膜と基材の密着性

ポリウレタン系接着剤を用いて未延伸ポリブロビレンフィルム(CPP、東レ合成フィルム(株)製T350 1.50 μm)を本フィルムの塗剤面とドライラミネーターにより貼り合わせ、40°Cで48時間エージング後に、接着剤に接する面とは反対側の各面をセロテープで補強し15mm幅に切断してCPPと本フィルムの180°剥離をテンションを用いて行い、その時の剥離強度を求めた。なお、剥離は剥離速度10cm/分、23°C、相対湿度65%雰囲気下で行った。密着力が1以上を良とした。

【0041】(3) ラミネート後のガスバリア性

上述の方法でエージングしたフィルムのガスバリア性を上述の方法で測定した。酸素透過率が120以下を良とした。

【0042】

【実施例】

実施例1

無機系層状化合物としてモンモリロナイト(クニミネ工業製、クニビア-G)を2wt%になるよう水/イソブロビルアルコール(以下IPA)混合溶媒(重量比90/10)に分散させた(A液)。アミン化合物として、アミノヘキサン酸を2wt%になるよう水に分散させた(B液)。水溶性高分子としてけん化度88.0モル%、重合度1700のポリビニルアルコール(以下PVAと略す)を2wt%になるよう水/IPA混合溶媒(重量比90/10)に分散させた(C液)。A液とB液を重量比で90/10に混合した後、無機系層状化合物/アミン化合物/水溶性高分子の混合比が重量比で45/5/50、IPAが全塗剤に対して重量比で10%、固体分濃度1%になるように塗剤を調製した。該塗剤をコロナ放電処理(炭酸ガス/窒素混合ガス(体積比83:17)中、処理強度=60W·min/m²)した2軸延伸ポリブロビレンフィルム(東レ製“トレファン”、厚さ20μm)にリバースコーティング(塗工速度12m/分)にて塗布後、熱風乾燥式ドライヤー内に導き低張力下で120°C、20秒間乾燥し、フィルムを巻取った。得られたフィルムの特性を表1に示す。ガスバリア性、密着性、ラミネート後のガスバリア性に優れるフィルムが得られた。

【0043】実施例2~5

塗膜組成、塗膜厚さ、基材を変更したこと以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。

【0044】実施例2ではアミン化合物としてマー(2-アミノエチル)アミノブロビルトリメトキシシラン、水溶性高分子としてけん化度98.5モル%、重合度2400のPVAを用いて表1に示す塗膜を実施例1と同様にして得たところ、ガスバリア性、密着性、ラミネート後のガスバリア性に優れるフィルムが得られた。

【0045】実施例3では、無機系層状化合物としてナトリウムテトラシリリックマイカ(トピー工業製)を用い、基材にコロナ放電処理(空気中)した2軸延伸ポリエチルフィルム(東レ製“ルミラー”、厚さ12μm)を用いて表1に示す組成の塗膜を実施例1と同様にして得たところ、ガスバリア性、密着性、ラミネート後のガスバリア性に優れるフィルムが得られた。

【0046】実施例4では実施例1で作成した塗膜上に、Al金属を電子ビーム加熱式蒸着機を用いて高真空中で蒸着厚みが40~50nmになるように蒸着したところ、ガスバリア性、密着性、ラミネート後のガスバリア性に優れるフィルムが得られた。

【0047】実施例5では、アミン化合物としてポリエチレンイミンを用いたこと以外は実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、ガスバリア性、密着性、ラミネ

ート後のガスバリア性に優れるフィルムが得られた。

【0048】比較例1

アミン化合物を用いずに表1に示す組成のフィルムを得た。表1から明らかなように得られたフィルムはガスバリア性、密着性が劣っていることがわかった。

【0049】比較例2

* 無機系層状化合物を用いずに表1に示すフィルムを得た。得られたフィルムは、ガスバリア性、密着性が大きく劣ることがわかった。

【0050】

【表1】

*

| | 基材 | 塗膜組成 重量比 | 塗膜厚さ (μm) | 備考 |
|------|-----|---------------------------|---------------------------|-----------|
| 実施例1 | PP | 粒子1/アミン1/PVA1 45/5/50 | 1.0 | |
| 実施例2 | PP | 粒子1/アミン2/PVA2 40/5/55 | 1.1 | |
| 実施例3 | PET | 粒子2/アミン2/PVA2 30/10/60 | 0.9 | |
| 実施例4 | PP | 粒子1/アミン1/PVA1 45/5/50 | 1.0 | 蒸着層 有り |
| 比較例1 | PP | 粒子1/PVA1 50/50 | 1.0 | |
| 比較例2 | PET | アミン1/PVA1 30/70 | 0.9 | |
| 実施例5 | PP | 粒子1/アミン3/PVA1 45/5/50 | 1.0 | |

【0051】なお、表中の略号の意味は下記の通りである。

【0052】PPは二軸延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ20 μm 、窒素ガス/炭酸混合ガス(体積比83:17)中でコロナ放電処理(処理強度=60W $\cdot\text{m}^{-2}$))、PETは二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ12 μm 、空気中でコロナ放電処理)、PVA1はけん化度88.0モル%、重合度1700のポリビニルアルコール、PVA2はけん化度9※

※8.5モル%、重合度2400のポリビニルアルコール、アミン1はアミノヘキサン酸、アミン2はアーチアミノプロピルトリエトキシラン、アミン3はポリエチレンイミン、粒子1はモンモリロナイト(クニミネ工業製、クニビア-G)、粒子2はナトリウムテトラシリリックマイカ(トピー工業製)である。

30 【0053】

【表2】

| | ガスバリア性 (ml/(m ² ·d·MPa)) | 密着性 (N/cm) | ラミネート後のガスバリア性 (ml/(m ² ·d·MPa)) |
|------|--|---------------|---|
| 実施例1 | 4.9 | 1.2 | 105 |
| 実施例2 | 4.5 | 1.3 | 98 |
| 実施例3 | 5.6 | 1.1 | 118 |
| 実施例4 | 2.8 | 1.3 | 89 |
| 比較例1 | 15.2 | 0.8 | 280 |
| 比較例2 | 49.0 | 0.5 | 600 |
| 実施例5 | 5.2 | 1.3 | 102 |

〔0054〕

〔発明の効果〕本発明で得られたフィルムは、ガスバリ
ア性に優れるだけでなく、ラミネート後のガスバリア性*

*と塗膜の密着性を有することからあらゆる包装材料とし
て使用することができる。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ^b | 識別記号 | | |
|--------------------------|-------|---------------|---------|
| B 32 B 27/32 | | F I | |
| C 08 J 7/04 | C E S | B 32 B 27/32 | C |
| C 08 K 3/34 | | C 08 J 7/04 | C E S P |
| 5/17 | | C 08 K 3/34 | |
| C 08 L 23/00 | | 5/17 | |
| 29/04 | | C 08 L 23/00 | |
| C 09 D 129/04 | | 29/04 | A |
| // B 65 D 81/24 | | C 09 D 129/04 | |
| | | B 65 D 81/24 | D |